

(19) FEDERAL  
REPUBLIC OF GERMANY

GERMAN PATENT  
OFFICE

(12) Laid-open Application

(10) DE 44 26 831 A1

(21) File No.: P 44 26 831.8

(22) Date of application: July 28 1994

(43) Laid-open date: February 1, 1995

(51) Int. Cl<sup>6</sup>:  
C08L33/04  
C08K3/00  
C08L33/14  
C08L33/10  
C08L67/07  
C08L75/16  
C09D133/04  
C09D193/14  
C09D183/10  
C09D187/07  
C09D173/16  
C09D7/12

(COBK 3/00,3:14,3,22,3:34) COBJ 3/24,3/26,7/04, B05D 1/02, 1/18,1/38, B41M 1/04, 1/06, 1/10, 1/12

(71) Applicant:  
Zeller + Gmelin GmbH & Co, 73054, Eisingen,  
DE

(72) Inventor:  
Walter, Thomas, Dr., 73035 Göttingen, DB

(74) Representative:  
Patent Attorneys Wuesthoff & Wuesthoff,  
81141 Munich

Request for examination pursuant to § 44 Patent Law has been submitted.

(54) Radiation-curable mixture based on acrylate-oligomers

(57) Radiation-curable mixture based on acrylate-oligomers having an additive modifying the abrasion resistance, in which at least 1 wt-% of the mixture is a combination of at least two inorganic compounds present in the form of finely divided particles, in which these compounds are selected from the following list:

corundum,  
silicon carbide,  
quartz,  
tungsten carbide.

In the cured state, the mixtures are distinguished by increased abrasion resistance.

AM

#12

X

## Specification

The invention relates to a radiation-curable mixture based on acrylate-oligomers which are distinguished by special abrasion resistance in the cured state. In particular, the invention relates to coatings with such mixtures applied to solid materials and which are cured by high-speed electrons.

Radiation-curable systems, particularly radiation-curable paints, coatings and printing inks are generally known in the prior art. As a rule, these are acrylic acid esters (such as polyurethane, polyester, polyether and epoxy acrylates) that are radiation-cured (particularly by ultraviolet light or high-speed electrons). These acrylic acid esters are here quite generally termed acrylate-oligomers.

These acrylate-oligomers are applied to solid materials in order to provide them with a coating that is as abrasion resistant as possible. In the prior art, attempts have been made to improve the abrasion resistance of acrylate-oligomer coatings by the addition of certain so-called viscoplasticizers, see DE 42 13 999 A1. These viscoplasticizers are said to increase the abrasion resistance of radiation-cured coatings essentially by the fact that a separate microphase is formed. However, a certain part of the abrasion resistance is said to be determined also by the hardness of the additives. However, in order to obtain an abrasion resistance comparable to that of the previously known coatings, DE 42 13 999 A1 proposes to use relatively large quantities, i.e., up to 50 wt.-% of an inorganic additive such as titanium dioxide and the like. In addition, naturally occurring mixtures of such additives are mentioned. However, these mixtures have not proven successful, since their hardness is generally too low.

It has now been determined that mixtures based on acrylate-oligomers as described in DE 42 13 999 A1 still do not assure adequate abrasion resistance. In addition, it became evident that certain additives were expected to produce greater abrasion resistance due to their hardness; however, this did not in fact occur. In addition, the use of titanium dioxide, ferric oxide, calcium oxide or sodium oxide produces colored or turbid coatings which are not suitable for transparent varnishes on substrates, such as parquet flooring, in which the appearance of the substrate must be visible.

The object of the invention is to add a combination of at least two inorganic compounds, present in the form of finely divided particles making up at least 1 wt.-%, preferably 2 wt.-% of the mixture, to a radiation-curable mixture based on acrylate-oligomers in order to assure abrasion resistance, in which the compounds are selected from the following list:

corundum,  
silicon carbide,

quartz,  
tungsten carbide.

The combination in accordance with the invention is preferably comprised of corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and silicon carbide. In addition, the following combinations are also suitable: corundum/quartz, corundum/tungsten carbide, silicon carbide/quartz, silicon carbide/tungsten carbide, quartz/tungsten carbide, corundum/silicon carbide/quartz, silicon carbide/quartz/tungsten carbide.

The finely divided particles customarily have an average particle size in the range of 1 to 50  $\mu\text{m}$ , preferably in the range of 5 to 20  $\mu\text{m}$ . The following in particular may be understood as compounds in the sense of the invention (in addition to those named above): synthetic silicon dioxide, basalt, powdered glass, glass beads or glass fibers, etc.

The weight ratio of a first compound in the combination to a second compound is preferably 1:1 to 6:1. A weight ratio of 3:1 is particularly preferred, especially if it is a combination of corundum/silicon carbide.

The combination in accordance with the invention generally makes up 1 to 20 wt.-%, in which lower concentrations of 5 to 10 wt.-%, in each case with reference to the total formulation, are particularly preferred. According to the invention, the quantity of the additives improving the abrasion resistance can be clearly reduced. While, for instance, DE 42 12 999 A1 still considers a proportion of 15 wt.-% to be necessary for a so-called mineral viscoplasticizer, distinctly lower total amounts of additives are feasible with the combination in accordance with the invention, particularly corundum/silicon carbide (higher abrasion values can be obtained with 8 wt.-% of a corundum/silicon carbide mixture than with 15% of the so-called viscoplasticizer according to DE 42 13 999 A1 (Col. 4, lines 32-36)). The danger of turbidity and discoloration is also lower in the mixture in accordance with the invention due to the lower quantity of additives.

Substrates, i.e., materials of various kinds can be coated with the radiation-curable mixtures in accordance with the invention, particularly wood, derived timber products, plastics, paper and cardboard. The mixtures can be applied as paints in the form of single or multi-coat systems. The mixtures are applied to the particular substrate by rolling, flow-coating, spraying or dipping. Printing processes generally known in the printing industry such as rotogravure, flexographic printing, offset, letterpress or screen printing can also be used for this purpose. The applied coatings can then be radiation-cured in the customary manner using ultraviolet light or high-speed electrons, for instance.

Of course, the mixtures in accordance with the invention may contain the additives, additions and process materials generally known in the prior art such as flattening agents, antiscantling agents, rheological additives, waxes, slip additives, defoaming agents, deactivators, dispersing agents, wetting agents, adhesion promoters and the like as well as organic or inorganic colorating pigments or soluble dyes, if necessary. As a rule, the mixtures contain 50 to 95 wt.-%, preferably 60 to 90 wt.-% radiation-curable components, i.e., the so-called acrylate-oligomers. The proportion of the combination in accordance with the invention is normally 1 to 20 wt.-%. Additional additives and process materials normally constitute 0.5 to 15 wt.-%.

The incorporation of the combination in accordance with the invention into a mixture takes place without difficulty in a manner which is known per se with the aid of known stirring and/or dispersing equipment.

#### Examples

Various radiation-curable systems were mixed. Plates of medium-density fiberboard were coated with them at coating thickness of 45 to 70  $\mu\text{m}$  and then cured by means of an electron gun (170 KeV acceleration voltage, dose rate  $\approx$  40 KOy). It became evident that a particularly high degree of abrasion resistance could be achieved with a combination of corundum and silicon carbide. In comparison, mixtures according to the state of the art (DE 42 13 99 A1) showed poorer abrasion resistance. The corundum had an average grain size of approximately 20  $\mu\text{m}$ ; that of the silicon carbide was approximately 30  $\mu\text{m}$ .

Abrasion resistance was measured in accordance with DIN 53 799, part 4.6 by means of the Taber abrasor (180 grit abrasive paper, 500 g load). In each case, the abrasion resistance is indicated by the number of revolutions necessary to abrade the coating of paint down to the substrate. In this case, a large number indicates high abrasion resistance.

Table 1

#### Mixtures Tested

Components	A	B	C	D	E	F	G	H
	(in accordance with the invention)					(comparison)		
Polyester acrylate I	31	27	31	32	40	40	43	40

	A	B	C	D	E	F	G	H
Polyester acrylate 2	39.5	34.5	33	39.5	26.5	26.5	29.5	26.5
Aromatic polyurethane acrylate	10	20	-	-	5	5	5	5
Aliphatic polyurethane acrylate	-	-	17.5	10	-	-	-	-
Polyester acrylate	-	-	-	-	10	10	10	10
Corundum	6	6	6	6	6	3[?]	-	-
Silicon carbide	2	2	2	2	2	-	2	2
Additives	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5

The formulations A to E in accordance with the invention showed a generally increased abrasion resistance in relation to the coatings they were compared with. For instance, Formulation E at a coating thickness of 60 µm had an abrasion resistance of 12,400 revolutions while Formulation F had 8500 revolutions, G had 8000 revolutions and H also had 8000 revolutions. A material corresponding to DE 42 13 999 A1 accordingly had abrasion resistances of 5000 to 6000 revolutions at coating thicknesses between 80 and 120 µm. In addition, Formulation H proved to be practically unusable since the coating produced with it was already distinctly colored as a result of the high percentage of silicon carbide which has an inherent green color.

The stated formulations in accordance with the invention are suitable in many areas of application.

- Formulation A: Highly abrasion resistant, semi-gloss flow coat paint for application on wood and derived timber products.
- Formulations B and E: Highly abrasion resistant, flat paint for roller application on wood and derived timber products.
- Formulation C: Highly abrasion resistant paint for roller application on polycarbonate and PVC, thermoformable.
- Formulation D: Abrasion resistant, semi-gloss paint for roller application on paper and cardboard.

1. Light curable mixtures based on acrylate oligomers with an abrasion-resistant modifying additive, thereby known, at least 1 weight-% of the mixture is a combination of at least two inorganic compounds, existing as a fine particle, by which the combinations are selected from the following compounds specified:

Corundum

Silicon carbide

Quartz

Tungsten carbide

2. Mixture of claim 1, thereby known, that the weight-relationship of a first compound in the combination to a second compound is 1: 1 to 6: 1.

3. Mixture of claim 2, thereby known, that the weight-relationship of the combination is 3: 1.

4. Mixture of claim 2 or 3, thereby known, that the first compound is corundum and the second compound is silicon carbide.

5. Mixture of one of the preceding claims, thereby known, that the combination constitutes 1 to 20 weight-%.

6. Mixture of claim 5, thereby known, that the mixture includes 1 to 4 weight-% silicon carbide and 6 to 12 weight-% corundum.

7. Mixture from the preceding claims, thereby known, that the average particle size is 1 to 50 micrometers.

8. Coatings over a solid substrate with a light curable coating, in that a film thickness between 10 and 800 micrometers is produced and that are available from a light curable mixture according to the claims of 1 to 7.

9. Coatings from claim 8, thereby known, that can be cured by electron beam irradiation.

10. Coatings from claim 8 or 9, thereby known, that the light curable layer is essentially transparent.

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 44 26 831 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 08 L 33/04**  
C 08 K 3/00  
C 08 L 33/14  
C 08 L 63/10  
C 08 L 67/07  
C 08 L 75/16  
C 09 D 133/04  
C 09 D 133/14  
C 09 D 163/10  
C 09 D 167/07  
C 09 D 175/16  
C 09 D 7/12

// (C08K 3/00,3:14,3:22,3:34) C08J 3/24,3/28,7/04,B05D 1/02,1/18,1/36,B41M 1/04,1/06,1/10,1/12

⑯ Anmelder:  
Zeller + Gmelin GmbH & Co., 73054 Esslingen, DE

⑯ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Wuesthoff & Wuesthoff,  
81541 München

⑯ Erfinder:  
Walter, Thomas, Dr., 73035 Göppingen, DE

AM  
#2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Strahlenhärtbare Mischung auf der Basis von Acrylat-Oligomeren

⑯ Strahlenhärtbare Mischung auf der Basis von Acrylat-Oligomeren mit einem die Abriebfestigkeit modifizierenden Additiv, wobei mindestens 1 Gew.-% der Mischung eine Kombination aus mindestens zwei anorganischen Verbindungen, die als feine Teilchen vorliegen, ist, wobei diese Verbindungen aus der folgenden Aufzählung ausgewählt sind:  
Korund,  
Siliciumcarbid,  
Quarz,  
Wolframcarbid.  
Die Mischungen zeichnen sich im gehärteten Zustand durch eine erhöhte Abriebfestigkeit aus.

DE 44 26 831 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11.95 508 065/264

5/38

DE 44 26 831 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine strahlenhärzbare Mischung auf der Basis von Acrylat-Oligomeren, die sich durch besondere Abriebfestigkeit im ausgehärteten Zustand auszeichnen. Insbesondere betrifft die Erfindung Beschichtungen, die mit solchen Mischungen auf festen Werkstoffen aufgebracht werden und durch Elektronenstrahlen gehärtet wurden.

Strahlenhärzbare Systeme, bei denen es sich insbesondere um strahlenhärzbare Lacke, Beschichtungen und Druckfarben handelt, sind im Stand der Technik allgemein bekannt. In der Regel handelt es sich hierbei um durch Strahlen (insbesondere UV-Licht oder Elektronenstrahlen) härbare Acrylsäureester (wie z. B. Polyurethan-, Polyester-, Polyether- und Epoxyacrylate). Diese Acrylsäureester werden hier ganz allgemein als Acrylat-Oligomere bezeichnet.

Diese Acrylat-Oligomere werden auf feste Werkstoffe aufgebracht, um diese mit einem möglichst abriebfesten Überzug zu versehen. Im Stand der Technik sind Versuche unternommen worden, die Abriebfestigkeit von Acrylat-Oligomeren-Beschichtungen durch Zusatz bestimmter sogenannter Zähelastifizierer zu verbessern, siehe DE 42 13 999 A1. Diese Zähelastifizierer steigern die Abriebfestigkeit strahlengehärteter Beschichtungen angeblich im wesentlichen dadurch, daß eine separate Mikrophase gebildet wird. Ein gewisser Teil der Abriebfestigkeit soll aber auch durch die Härte der Zuschlagsstoffe bestimmt werden. Um aber eine den bisherigen bekannten Beschichtungen vergleichbare Abriebfestigkeit zu erhalten, schlägt die DE 42 13 999 A1 vor, relativ hohe Mengen, d. h. bis zu 50 Gew.-%, eines anorganischen Zuschlagsstoffes, wie beispielsweise Titandioxid und dergleichen, einzusetzen. Daneben werden auch natürlich vorkommende Gemische solcher Zuschlagsstoffe erwähnt. Diese Gemische haben sich in der Praxis jedoch nicht bewährt, da sie regelmäßig eine zu geringe Härte aufweisen.

Es wurde nun festgestellt, daß Mischungen auf der Basis von Acrylat-Oligomeren, wie sie in der DE 42 13 999 A1 beschrieben werden, noch nicht eine ausreichende Abriebfestigkeit gewährleisten. Daneben zeigte sich, daß bestimmte Zuschlagsstoffe zwar aufgrund ihrer Härte eine gestiegene Abriebfestigkeit erwarten ließen, die dann aber tatsächlich nicht eintrat. Außerdem ergibt die Verwendung von Titandioxid, Eisen-III-oxid, Calciumoxid oder Natriumoxid gefärbte oder getrübte Beschichtungen, die für transparente Lackierungen auf Untergründen, bei denen die Optik des Untergrundes zu sehen sein muß, z. B. bei Parkett, nicht geeignet sind.

Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine Mischung bereitzustellen, die nach entsprechender Strahlenhärtung sowohl eine ausreichende Abriebfestigkeit als auch gegebenenfalls eine Transparenz der Beschichtung gewährleistet.

Die Erfindung besteht darin, einer strahlenhärzbaren Mischung auf der Basis von Acrylat-Oligomeren zur Gewährleistung der Abriebfestigkeit eine mindestens 1 Gew.-% der Mischung, vorzugsweise 2 Gew.-% ausmachende Kombination aus mindestens zwei anorganischen Verbindungen, die als feine Teilchen vorliegen, zuzugeben, wobei die Verbindungen aus der folgenden Aufzählung ausgewählt wird:

Korund,  
Siliciumcarbid,  
Quarz,  
Wolframcarbid.

Die erfindungsgemäße Kombination besteht vorzugsweise aus Korund ( $Al_2O_3$ ) und Siliciumcarbid. Daneben sind auch die weiteren Kombinationen geeignet: Korund/Quarz, Korund/Wolframcarbid, Siliciumcarbid/Quarz, Siliciumcarbid/Wolframcarbid, Quarz/Wolframcarbid, Korund/Siliciumcarbid/Quarz, Siliciumcarbid/Quarz/Wolframcarbid.

Die feinen Teilchen haben üblicherweise eine mittlere Teilgröße im Bereich von 1 bis 50  $\mu m$ , vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20  $\mu m$ . Als Verbindungen im Sinne der Erfindung sind insbesondere aufzufassen (neben den vorstehend genannten): Synthetisches Siliciumdioxid, Basalt, Glasmehl, Glaskugeln oder Glasfasern etc.

Das Gewichtsverhältnis einer ersten Verbindung in der Kombination zu einer zweiten Verbindung beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 6 : 1. Besonders bevorzugt wird ein Gewichtsverhältnis von 3 : 1, insbesondere wenn es sich um die Kombination Korund/Siliciumcarbid handelt.

Die erfindungsgemäße Kombination wird in der Regel 1 bis 20 Gew.-% ausmachen, wobei geringere Konzentrationen von 5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtformulierung, besonders bevorzugt werden. Erfindungsgemäß kann die Menge der die Abriebfestigkeit verbessernenden Zuschlagsstoffe deutlich verringert werden. Während beispielsweise die DE 42 12 999 A1 noch einen Anteil von 15 Gew.-% für einen sog. mineralischen Zähelastifizierer als erforderlich erachtet, lassen sich mit der erfindungsgemäßen Kombination, insbesondere Korund/Siliciumcarbid, deutlich geringere Gesamt Mengen an Zuschlagsstoff realisieren (mit 8 Gew.-% einer Korund/Siliciumcarbid-Mischung lassen sich höhere Abriebwerte erzielen als mit 15% der sog. Zähelastifizierer nach der DE 42 13 999 A1 (Sp. 4, Z. 32—38)). Bei der erfindungsgemäßen Mischung ist wegen der geringen Menge der Zuschlagsstoffe auch die Gefahr von Eintrübungen und Verfärbungen geringer.

Mit den erfindungsgemäßen strahlenhärzbaren Mischungen können Substrate, d. h. Werkstoffe verschiedener Art, beschichtet werden, insbesondere Holz, Holzwerkstoffe, Kunststoffe, Papier und Karton. Die Mischungen können als Lacke in Form von Ein- und/oder Mehrschichtsystemen aufgebracht werden. Die erfindungsgemäßen Mischungen werden auf die jeweiligen Substrate per Walz-, Gieß-, Spritz- oder Tauchlackierung appliziert. Hierzu kommen auch Druckverfahren in Frage, die in der Druckindustrie allgemein bekannt sind, wie beispielsweise Tief-, Flexo-, Offset-, Buch- oder Siebdruck. Die aufgebrachten Beschichtungen lassen sich dann in üblicher Weise durch Strahlung härteten, beispielsweise mittels UV-Licht oder Elektronenstrahlung.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Mischungen die im Stand der Technik allgemein bekannten Additive, Zusätze und Helfsstoffe enthalten, wie z. B. Mattierungsmittel, Antiabsetzmittel, rheologische Zusätze,

Wachse, Slip-Additive, Entschäumer, Entlüfter, Dispergierhilfsmittel, Benetzungsmittel, Haftverbesserer und dergleichen sowie gegebenenfalls organische oder anorganische farbgebende Pigmente oder lösliche Farbstoffe. Die Mischungen enthalten regelmäßig 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% strahlenhärtbare Komponenten, d. h. die sogenannten Acrylat-Oligomeren. Der Anteil der erfindungsgemäßen Kombination beträgt üblicherweise 1 bis 20 Gew.-%. Weitere Additive und Hilfsstoffe machen regelmäßig 0,5 bis 15 Gew.-% aus. 5

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Kombination in eine Mischung erfolgt problemlos in an sich bekannter Weise mit Hilfe bekannter Rühr- oder/und Dispergieraggregate.

## Beispiele

10

Es wurden verschiedene strahlenhärtbare Systeme abgemischt. Hiermit wurden Mdf-Platten (Mdf = mitteldichte Faserplatten) in Schichtstärken von 45 bis 70 µm beschichtet und anschließend mittels eines Elektronenstrahlers (170 KeV Beschleunigungsspannung, Dosisleistung = 40 KGy) gehärtet. Es zeigte sich hierbei, daß bei einer Kombination aus Korund und Siliciumcarbid eine besonders hohe Abriebfestigkeit erreicht werden konnte. Vergleichsweise zeigten Mischungen nach dem Stand der Technik (DE 42 13 999 A1) eine schlechtere Abriebfestigkeit. Der Korund hatte eine mittlere Korngröße von etwa 20 µm, die des Siliciumcarbids war etwa 30 µm. 15

Die Abriebfestigkeit wurde nach DIN 53 799, Teil 4.6 mittels Taber abraser (Schleifpapier mit 180er-Körnung, 500 g Belastung) gemessen. Die Abriebfestigkeit wird jeweils durch die Anzahl der Umdrehungen angegeben, die notwendig ist, um die Lackschicht bis zum Untergrund durchzureiben. Eine große Zahl zeigt hier also eine hohe Abriebfestigkeit an. 20

Tabelle 1

25

Untersuchte Mischungen

<u>Bestandteile</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	30
	(erfindungsgemäß)					(Vergleich)			
Polyesteracrylat 1	31	27	31	32	40	40	43	40	35
Polyesteracrylat 2	39,5	34,5	33	39,5	26,5	26,5	29,5	26,5	
aromaticisches Poly- urethanacrylat	10	20	-	-	5	5	5	5	
aliphatisches Polyurethanacrylat	-	-	17,5	10	-	-	-	-	40
Polyesteracrylat	-	-	-	-	10	10	10	10	
Korund	6	6	6	6	6	8	-	-	45
Siliciumcarbid	2	2	2	2	2	-	2	8	
Additive	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	

50

Die erfindungsgemäßen Formulierungen A bis E zeigten eine allgemein erhöhte Abriebfestigkeit gegenüber den Vergleichsbeschichtungen. Beispielsweise zeigte Formulierung E in einer Schichtstärke von 60 µm eine Abriebfestigkeit von 12 400 Umdrehungen, während die Formulierung F 8500 Umdrehungen, G 8000 Umdrehungen und H ebenfalls 8000 Umdrehungen ergaben. Ein der DE 42 13 999 A1 entsprechendes Material weist entsprechend bei Schichtstärken zwischen 80 und 120 µm Abriebfestigkeiten von 5000 bis 6000 Umdrehungen auf. Zusätzlich erwies sich Formulierung H als praktisch nicht verwendbar, da die damit hergestellte Beschichtung infolge der hohen Anteile an Siliciumcarbid, das eine grünliche Eigenfärbung aufweist, bereits deutlich gefärbt war. 55

55

Die angegebenen erfindungsgemäßen Formulierungen sind in vielerlei Einsatzgebieten geeignet. 60  
Formulierung A: Hochabriebfester, seidenmattierter Gießlack für die Applikation auf Holz und Holzwerkstoffen.  
Formulierungen B und E: Hochabriebfester, matter Walzlack für die Applikation auf Holz und Holzwerkstoffen.

60

Formulierung C: Hochabriebfester Lack für die Walzapplikation auf Polycarbonat und auf PVC, tiefzichfähig.  
Formulierung D: Abriebfester, seidenmattierter Lack für die Walzapplikation auf Papier und Karton. 65

## Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare Mischung auf der Basis von Acrylat-Oligomeren mit einem die Abriebfestigkeit modifizierenden Additiv, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 1 Gew.-% der Mischung eine Kombination aus mindestens zwei anorganischen Verbindungen, die als feine Teilchen vorliegen, ist, wobei diese Verbindungen aus der folgenden Aufzählung ausgewählt sind:

5 Korund,

Siliciumcarbid,

Quarz,

10 Wolframcarbid.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis einer ersten Verbindung in der Kombination zu einer zweiten Verbindung 1 : 1 bis 6 : 1 ist.

3. Mischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Kombination 3 : 1 ist.

15 4. Mischung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Verbindung Korund und die zweite Verbindung Siliciumcarbid ist.

5. Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination 1 bis 20 Gew.-% ausmacht.

20 6. Mischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 1 bis 4 Gew.-% Siliciumcarbid und 6 bis 12 Gew.-% Korund enthält.

7. Mischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße 1 bis 50 µm ist.

25 8. Beschichtung über einem festen Werkstoff mit einer strahlengehärteten Schicht, die eine Schichtdicke zwischen 10 und 800 µm aufweist und die durch Strahlenhärtung der Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erhältlich ist.

9. Beschichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Strahlenhärtung Elektronenstrahlen eingesetzt werden.

10. Beschichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlengehärtete Schicht im wesentlichen transparent ist.

30

35

40

45

50

55

60

65